UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
FACULTE DES SCIENCES DE RABAT
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Année Universitaire 2010 / 2011

SMP-S4

Module 16 de Physique 7

COURS DE THERMODYNAMIQUE II

Pr. M. BOUKALOUCH
e-mail : mboukalouch@gmail.com

Pr. M. N. BARGACH
e-mail : bargach@fsr.ac.ma

Chapitre 1

GENERALITES ET DEFINITIONS

I- Qu'est-ce que la thermodynamique ?

C'est une branche de la physique qui a pour objet l'étude de l'évolution de tout système physico-chimique, compte tenu des échanges éventuels d'énergie *(énergie de toute forme : mécanique, thermique, rayonnée, chimique, électrique...)* et de masse entre le système et l'extérieur.

Carnot, Mayer, Clausius, Joule, ... étaient parmi les premiers physiciens s'intéressant aux conversions réciproques de travail mécanique et de chaleur. Etymologiquement, la thermodynamique devrait donc être la théorie qui décrit l'interconversion entre les formes mécanique et calorifique de l'énergie. Toutefois, la thermodynamique intéresse aujourd'hui un champ beaucoup plus vaste et son domaine s'étend à l'interconversion de toutes les formes d'énergie, de telle sorte que le terme "Energétique" serait certainement plus approprié. Le mot Thermodynamique, ayant depuis fort longtemps été consacré par l'histoire, ne saurait pour autant être remis en cause.

La thermodynamique est basée sur quatre principes fondamentaux :

- **le principe zéro :** concerne la notion d'équilibre thermique.

- **le premier principe ou principe d'équivalence :** concerne le caractère conservatif de l'énergie.

- **le deuxième principe ou principe de Carnot :** concerne la notion d'irréversibilité et le concept d'entropie.

- **le troisième principe ou principe de Nernst :** concerne les propriétés de la matière au voisinage du zéro absolu.

La thermodynamique est susceptible d'être abordée à l'aide de deux approches différentes :

- une approche statistique qui s'appuie sur des considérations moléculaires et sur le calcul de probabilité, elle cherche à établir les principes fondamentaux et à pénétrer plus avant dans la structure de la matière puis en expliquer les propriétés, et cela à partir de lois naturelles plus générales. Boltzmann est le premier à avoir tenté (vers 1875) une telle approche ;

- une approche radicalement différente de la précédente consiste à adopter une démarche phénoménologique, c'est-à-dire à élaborer une théorie visant à décrire et à prévoir les phénomènes sans chercher à les expliquer. Ceci n'est possible qu'à la condition d'adopter un point de vue macroscopique, les phénomènes étant alors pris en compte indépendamment de leur support

matériel. Cette démarche est celle de la thermodynamique phénoménologique. Les variables et les grandeurs qu'elle met en jeu ont précisément ce caractère macroscopique.

Vu son intérêt pratique et ses applications, nous nous intéresserons essentiellement à la thermodynamique phénoménologique, avec à la fin, un chapitre sur la thermodynamique du non équilibre.

II- Système thermodynamique

En général c'est l'ensemble de corps situés à l'intérieur d'une surface géométrique fermée réelle ou imaginaire appelée frontière. Cette frontière peut être déformable ou indéformable, mobile ou fixe par rapport à un repère donné.

Pour connaître l'évolution d'un système il est nécessaire de préciser les échanges vis à vis du milieu extérieur, on appelle ainsi :

- *système isolé* : système qui n'échange rien avec l'extérieur (ni matière ni énergie).

- *système fermé* : système qui échange de l'énergie avec le milieu extérieur mais pas de matière

- *système ouvert* : système qui échange énergie et matière avec l'extérieur.

En thermodynamique, il est souvent intéressant de faire le bilan des énergies qui sont transférées entre le système et le milieu extérieur, c'est-à-dire comptabiliser tout ce qui traverse la frontière. Les principaux transferts susceptibles d'être opérés sont les suivants :

1. Transfert-travail : opération de transfert d'énergie-travail ;

2. Transfert-chaleur : opération de transfert d'énergie-chaleur ;

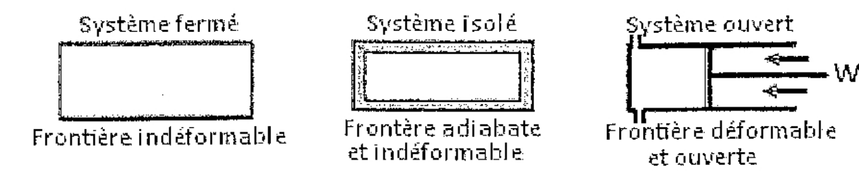
3. Transfert de masse : opération de transfert de matière.

Remarque :

Il convient de distinguer entre une énergie et l'opération qui permet le transfert de cette énergie. Nous appellerons alors :

- énergie-travail : énergie mise en jeu au cours d'un travail ;
- transfert-travail : opération de transfert d'énergie-travail ;
- énergie-chaleur : énergie mise en jeu lors d'un transfert de chaleur ;
- transfert-chaleur : opération de transfert d'énergie-chaleur.

Exemples de systèmes thermodynamiques :



Système homogène, inhomogène et hétérogène :

Si f désigne une grandeur physique quelconque autre que l'espace ou le temps (T, ρ, λ, μ ...), un système est dit :

α) **uniforme** par rapport à f si f a la même valeur en tout point, c.à.d : $\vec{\nabla} f = \vec{0}$,

$$(\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}).$$

Un système est uniforme lorsque cette propriété est vérifiée quelle que soit la variable f considérée ;

β) **non uniforme** s'il existe f telle que $\vec{\nabla} f \neq \vec{0}$;

γ) **homogène ou monophase** : uniforme par rapport à la distribution des masses

$$\vec{\nabla}\rho_i = \vec{0} \qquad \forall i, \ (\rho_i = \frac{m_i}{V_i}).$$

il peut s'agir : ***d'une phase simple*** : une seule substance chimique

Exemples : - phase liquide (eau pure) ,

- phase gazeuse (O_2, H_2, N_2, CO_2), ...

d'une phase complexe : plusieurs substances chimiques

Exemples : air, gaz de combustion, solution saline, ...

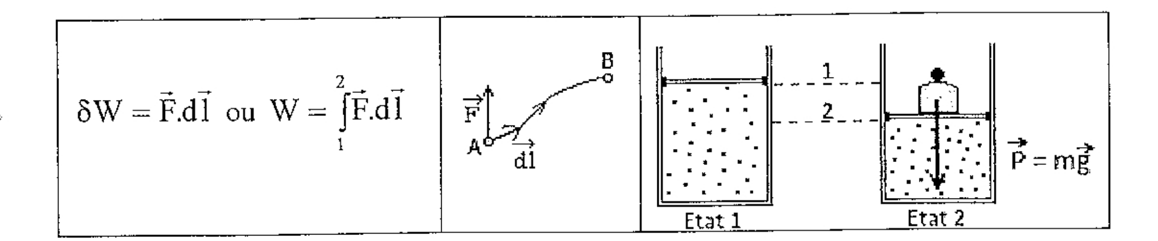
δ) **inhomogène** s'il existe ρ_i tel que $\vec{\nabla}\rho_i \neq \vec{0}$;

ε) **hétérogène** s'il existe $M_o(x_0,y_0,z_0)$ tel que $\vec{\nabla} f(x,y,z)$ tend vers l'infini lorsque $M(x,y,z)$ tend vers $M_o(x_0,y_0,z_0)$.

Convention de signe :

Une grandeur reçue par le système est comptabilisée positivement, une grandeur cédée est comptabilisée négativement.

Pour exprimer le travail mécanique W dans le cas d'une transformation thermodynamique, on utilise les paramètres P et V. En mécanique, le travail élémentaire d'une force est défini comme étant le produit scalaire de cette force par le déplacement élémentaire de son point d'application :



Dans le cas d'un système adiabate et fermé constitué par un cylindre rempli de gaz et muni d'un piston mobile, le travail élémentaire de la force de pression extérieure $\vec{F}$ (poids de la masse marquée) s'écrit :

$$\delta W = \vec{F}\,.\,\vec{dl} = F.dl = P_e.S.dl = P_e.dV$$

P_e étant la pression extérieure.

En prenant comme système le gaz contenu dans le récipient, nous devons écrire

$$\delta W = = -P_e.dV$$

où δW est le travail élémentaire reçu par le gaz du récipient. Si la transformation est suffisamment lente pour admettre qu'elle est réversible (voir définition §.V), $P_e = P_g$, et $\delta W = -P_g.dV$ (P_g pression du gaz).

III- Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes les grandeurs macroscopiques qui caractérisent son évolution (T, P, V) sont les mêmes en tout point d'une partie homogène du système, et restent fixes dans le temps. Dans ce cas, existe simultanément un équilibre chimique, mécanique et thermique.

L'équilibre chimique est un équilibre dynamique. Considérons par exemple l'équilibre :

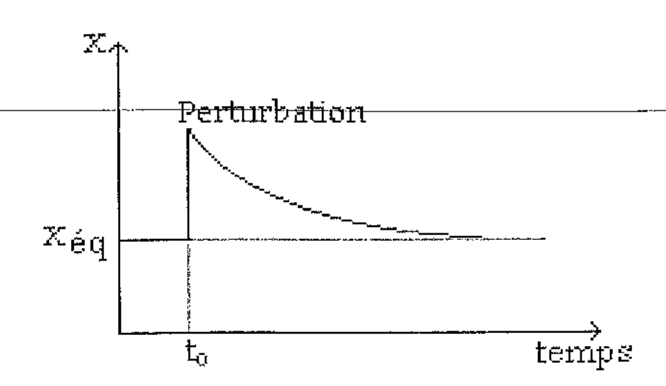
$$\mathbf{A + B = C + D}$$

A l'équilibre, les concentrations des constituants A, B, C et D apparaissent constantes dans le temps bien que les molécules continuent à réagir les unes sur les autres.

L'équilibre mécanique d'un solide exige que la résultante des forces appliquées au système soit nulle. Lorsqu'il s'agit d'un gaz, l'équilibre mécanique exige que la pression qui règne au sein du fluide soit partout la même et équilibrée par la réaction des parois.

L'équilibre thermique au sein d'un système exige que toutes les parties soient à la même température, à moins que les différentes parties du système ne soient séparées par des parois parfaitement adiabates.

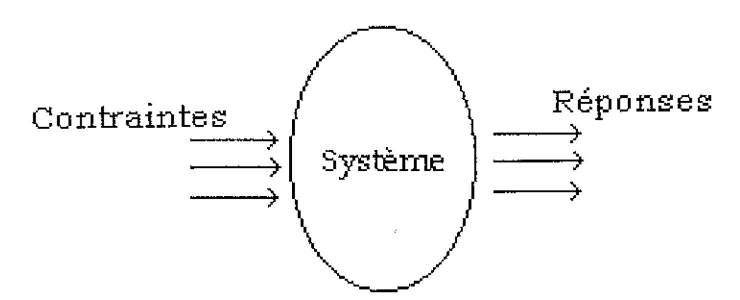
L'équilibre thermodynamique d'un système est stable si toutes les grandeurs thermodynamiques qui le caractérisent reviennent, dans un temps plus ou moins long, à leurs valeurs initiales après la disparition d'une influence ayant causé une petite perturbation du système.



IV- Etat thermodynamique

L'état thermodynamique d'un système est l'ensemble de valeurs à un instant donné, des paramètres indépendants qui caractérisent le système.

L'ensemble de valeurs des réponses à un instant donné, obtenu à partir d'un ensemble de valeurs de contraintes choisies au départ, définit l'état thermodynamique d'un système.



Si X_i (i = 1... n) sont les réponses du système, l'espace à n dimensions des variables X_i s'appellent espace des réponses ou espace de phases. Dans cet espace, l'état du système est représenté par un point de coordonnées (X_1, X_2, ..., X_n) qui décrit une trajectoire en fonction du temps. Si $\frac{dX_i}{dt} = 0$ quelque soit i, la trajectoire se réduit à un point, l'état du système est dit stationnaire.

L'état d'un système monophase en équilibre est décrit par sa composition chimique, sa masse et un certain nombre de grandeurs appelées fonctions d'état, en particulier : le volume (V), la pression (P), la température (T), l'énergie interne (U), l'enthalpie (H), l'entropie (S), l'énergie libre (F), l'enthalpie libre (G).

En général, l'état d'un système monophase, chimiquement inerte et en équilibre, est entièrement déterminé par sa composition chimique, sa masse et deux fonctions d'état indépendantes (P et V par exemple). Dans ce cas, si deux fonctions d'état indépendantes sont fixées, toutes les autres fonctions d'état le sont aussi : le système est dit **bivariant**.

V- Fonction (variable) d'état

a) Définition

Une fonction d'état ou variable d'état est une fonction dont la forme différentielle est une différentielle totale exacte. Une forme différentielle :

$$dF = Pdx + Qdy + Rdz$$

où $P = P(x,y,z)$, $Q = Q(x,y,z)$ et $R = R(x,y,z)$ est une différentielle totale exacte si :

$$P = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z},\ Q = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z},\ R = \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}$$

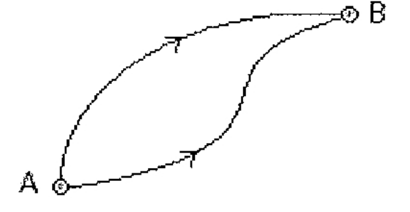
ou

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

L'intégrale de dF dans ce cas est égale à la différence des valeurs que prend la fonction F aux points 1 et 2.

$$\Delta F(1,2) = \int_1^2 dF = F(x_2,y_2,z_2) - F(x_1,y_1,z_1)$$

L'accroissement de F entre 1 et 2 ne dépend que de l'état initial et de l'état final.



Pour distinguer entre une différentielle totale et une forme différentielle quelconque on note :

δ : symbole pour une différentielle quelconque

d : symbole pour une différentielle totale

Nous noterons ainsi : δW, δQ, dU, dS, dH, ...

b) Conséquences :

- L'intégrale curviligne de la différentielle d'une fonction d'état le long d'un contour fermé est nulle :

$$\oint dU = \Delta U = 0\ ,\ \oint dS = 0$$

- L'intégrale curviligne de la différentielle d'une grandeur de parcours, le long d'un contour fermé, est en général non nulle :

$$\oint \delta W \neq 0,\ \oint \delta Q \neq 0$$

Ces propriétés montrent qu'un système thermodynamique peut échanger du travail ou de la chaleur avec l'extérieur même en décrivant un cycle (une trajectoire fermée)., ce qui est très important en thermodynamique appliquée.

Le choix des variables d'état dépend de la nature du problème traité. Nous pouvons néanmoins séparer l'ensemble de ces variables d'état en :

- variables d'état dites **"extensives"**, proportionnelles à la quantité de matière du système, elles sont donc additives, exemples : la masse, le volume, ...
- variables d'état dites **"intensives"**, indépendantes de la quantité de matière, donc par extension, non additives, exemples : la pression, la température, ...

VI- Transformations thermodynamiques

Une transformation thermodynamique est l'opération au cours de laquelle l'état du système se modifie en passant d'un état initial à un étant final. Un système peut ainsi subir une seule transformation (1-2) ou parcourir une suite de transformations (1-2, 2-3, 3-4, etc.). Les transformations sont caractérisées par des dénominations (appellations) précisant leur nature. Dans le cas général, lors d'une transformation, lorsque toutes les variables d'état changeent simultanément, la transformation est parfois dite **"polytropique"**.

Il est possible que certaines ***variables d'état*** restent constantes lors d'une transformation thermodynamique, on distingue alors les cas suivants :

- ✓ Quand le volume du système reste constant lors de la transformation, nous disons qu'il s'agit d'une **transformation "isochore"**.
- ✓ Quand la pression du système reste constante, nous disons qu'il s'agit d'une **transformation "isobare"**.
- ✓ Quand la température du système reste constante pendant la transformation, nous disons qu'il s'agit d'une **transformation "isotherme"**.
- ✓ Quand l'énergie interne du système reste constante pendant la transformation, nous disons qu'il s'agit d'une **transformation "isénerge"**.
- ✓ Quand l'enthalpie du système reste constante pendant la transformation, nous disons que la **transformation** est **"isenthalpe"**.
- ✓ Quand l'entropie du système reste constante pendant la transformation, nous disons que la transformation est **"isentrope"**.
- ✓ Quand le système n'échange pas d'énergie chaleur avec l'extérieur, la transformation est dite **adiabate**. Si la transformation est en plus réversible, elle dite **isentrope**.

Transformations réversibles et irréversibles

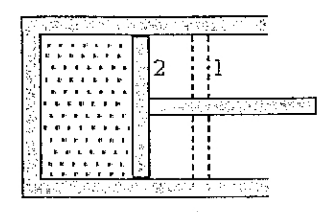
On distingue deux types d'opérations :

- les opérations mécaniques (transfert-travail et transfert de masse) ;
- les opérations thermiques (transfert de chaleur ou transfert-chaleur).

Chacune des opérations peut donner lieu à un phénomène réversible ou irréversible.

a) opération mécanique :

On considère un cylindre thermiquement isolé, rempli d'un gaz et muni d'un piston susceptible de se déplacer sans frottement. On exerce une force sur le piston de façon à le déplacer de la position 1 à 2.



Compression d'un gaz

Le système répond à cette action extérieure, il évolue de façon à adapter ses réponses aux contraintes imposées, mais la réponse à une perturbation extérieure n'est jamais instantanée. Au cours de cette compression, le système reçoit de l'extérieur un travail W. Du point de vue thermodynamique, la vitesse avec laquelle on effectue l'opération joue un rôle très important :

- si le déplacement est très rapide, juste après l'application de la perturbation, le système va se trouver en **déséquilibre** (température et pression non uniformes, volume massique variable dans l'espace, ...), et ne retrouve un nouvel état d'équilibre qu'après un certain temps après l'arrêt du piston, la transformation 1-2 est dite **irréversible**.
  L'expérience montre qu'il est impossible de ramener le système de l'état 2 à l'état 1 en mettant en jeu une énergie-travail égale en valeur absolue à **W**.
- si le déplacement se fait lentement, le système subit des déséquilibres moins importants et à la limite, lorsque le déplacement s'effectue infiniment lentement, le système reste tout le temps en équilibre entre 1 et 2, il est possible dans ce cas de ramener le système à l'état 1 en mettant en jeu un travail égale à - **W**, la transformation est dite réversible.

Remarque :

La vitesse n'est pas une cause d'irréversibilité, la cause mécanique d'irréversibilité c'est le frottement. Dans un fluide, le frottement est dû à sa viscosité.

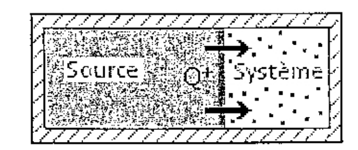
Dans l'expérience de Joule, si la viscosité du fluide est nulle, la température restera constante quelque soit l'énergie -travail fournie au système.

La chute d'une pierre dans un fluide n'amortit pas sa vitesse si la viscosité du fluide est nulle, etc.

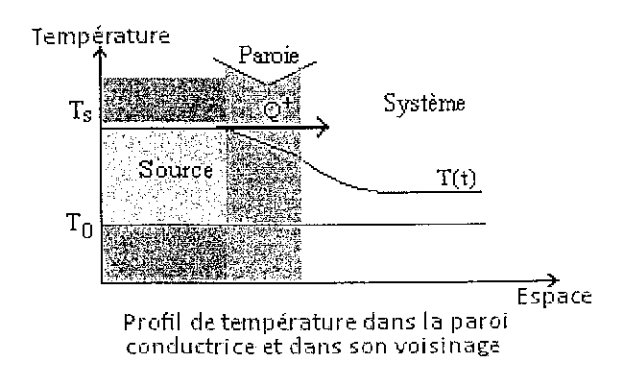
Lors d'un frottement, on assiste toujours à une transformation spontanée de l'énergie mécanique en énergie thermique. De ce fait, on conçoit d'une manière générale qu'il est plus facile de transformer l'énergie mécanique en énergie thermique que l'inverse. On dit que l'énergie mécanique est plus noble que l'énergie thermique, de même, l'énergie électrique est plus noble que l'énergie mécanique. Cette perte d'énergie par frottement, nous l'appellerons par la suite une dissipation.

b) Opération thermique (transfert-chaleur)

Soit une masse de fluide en contact avec une source thermique dont elle est séparée par une paroi conductrice. A l'état initial 1, le fluide est en équilibre avec la source à la température $T_1 = T_{s1}$



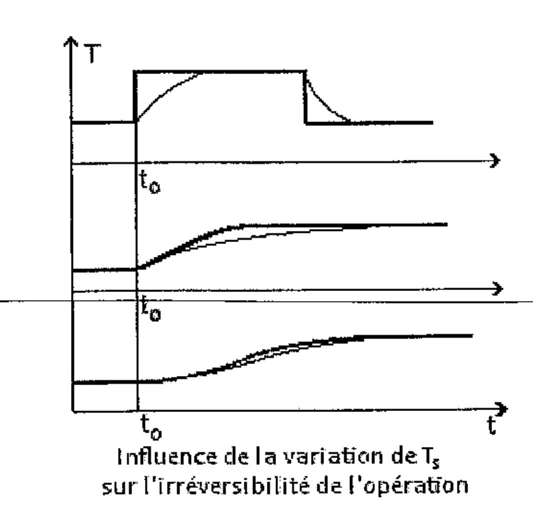
On peut provoquer un transfert-chaleur entre la source et le système en modifiant la température T_S de la source. Le système évolue vers un autre état d'équilibre final 2, et reçoit au cours de cette opération l'énergie-chaleur Q^+.



Profil de température dans la paroi conductrice et dans son voisinage

Si nous modifions la température de la source d'une façon rapide à partir de l'instant t_0, le système qui était en équilibre dans l'état 1 se trouve en déséquilibre dès le temps $t_1 + dT$ et ne retrouve un nouvel état d'équilibre thermique à $T_2 = T_{s2}$ qu'un certain temps après l'arrêt de la modification de T_s.

Ce qui est important à considérer ici est que l'énergie chaleur Q^+ passe d'un niveau énergétique caractérisé par la température T_s à un niveau énergétique caractérisé par la température $T < T_s$.



Influence de la variation de T_s sur l'irréversibilité de l'opération

Plus la vitesse de variation de T_s est faible, moins il y a des déséquilibres et moins l'opération est irréversible :

- une opération thermique réversible est une succession d'états d'équilibre thermique ;
- tout transfert-chaleur avec chute de température est une opération thermique irréversible.
- un transfert-chaleur ne tend vers une opération thermique réversible qu'à la limite où la chute de température est nulle.

Le passage d'énergie thermique se fait toujours spontanément de la température la plus élevée à la température la plus basse. On conçoit alors que, d'une manière générale, il est plus facile de faire passer de l'énergie thermique d'un corps à température plus élevée à un corps à température plus basse, un transfert de chaleur est donc d'autant plus précieux que le niveau d'énergie est plus élevé.

Le phénomène de diminution du niveau d'énergie qui accompagne le transfert-chaleur est un phénomène de dévalorisation. Nous appellerons par la suite dévalorisation, la perte d'énergie par transfert-chaleur avec chute de température.

* * * * * * * * * * * * * * * * * *